

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

PC-8930

LSK

①

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97350

(P 2 0 0 2 - 9 7 3 5 0 A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08L 67/00		C08L 67/00	4J002
C08G 63/16		C08G 63/16	4J029
63/52		63/52	
63/81		63/81	
C08L 75/06		C08L 75/06	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全14頁)			

(21) 出願番号 特願2000-291999 (P 2000-291999)

(22) 出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 三原 崇

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B308

(72) 発明者 有賀 利郎

千葉県佐倉市大崎台3-5-1-204

(72) 発明者 上倉 正雄

千葉県佐倉市大蛇町677-43

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系共重合ポリエステル及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、生分解性に優れた乳酸系共重合ポリエステルを提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステルとラクタイドとを2層分離するように混合させ、さらにエマルジョン状となるように攪拌後、更に開環重合触媒を添加し攪拌し共重合させることにより、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位

(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルが得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項2】 ポリ乳酸構造単位(B)の島状の分散相(II)が平均粒子径0.1~2.0μmであり、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の球状相(III)が平均粒子径0.01~0.30μmであることを特徴とする請求項1に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項3】 乳酸系共重合ポリエステルが、脂肪族ポリエステル構造単位(A)とポリ乳酸構造単位(B)とが重量比で(A)/(B)=15/85~40/60で共重合されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項4】 脂肪族ポリエステル構造単位(A)が、不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジカルボン酸(X)と不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジオール(Y)とからなる脂肪族ポリエステル構造単位であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項5】 不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジカルボン酸(X)が、ダイマー酸である請求項1~4のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項6】 不飽和結合を有していてもよい炭素数20~46の脂肪族ジオールがダイマージオール(Y)である請求項1~5のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項7】 脂肪族ポリエステル構造単位(A)が、カルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを用いて高分子量化された脂肪族ポリエステル構造単位(A)である請求項1~6のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項8】 脂肪族ポリエステル(A1)とラクタイド(B1)とを不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液中に、開環重合触媒を添加し、攪拌することにより製造されたことを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項9】 脂肪族ポリエステル(A1)と開環重合触媒とを混合した溶液中に、ラクタイド(B1)を添加し不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液を攪拌して共重合する方法により製造されたことを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の乳酸系共重合ポリエステル。

【請求項10】 脂肪族ポリエステル(A1)とラクタイド(B1)とを不均一状態でエマルジョン状に混合し

た溶液中に、開環重合触媒を添加、攪拌し共重合させる、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項11】 脂肪族ポリエステル(A1)と開環重合触媒とを混合した溶液中に、ラクタイド(B1)を添加し不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液を攪拌し共重合させる、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐衝撃性、生分解性に優れた乳酸系共重合ポリエステルおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、樹脂工業界を取り巻く社会要請は大変厳しく、これまでの大量生産・消費・廃棄型の経済社会システムから循環型経済社会システムへの移行が強く求められている。そのため、それに対応する形で生分解性プラスチックの市場展開がクローズアップされている。

【0003】とりわけ、生分解性プラスチックの中でポリ乳酸は、トウモロコシなどの天然原料から合成され、透明性、耐熱性、熔融成形性などが優れている。しかしながら、ポリ乳酸は強靱かつ高剛性である反面、非常に脆いため、成形品等への応用は限定される。このため、種々の可塑剤や改質剤を用いて柔軟性、耐衝撃性の改善が図られている。

【0004】例えば、低分子系可塑剤として、特開平8-027296号公報ではアセチルクエン酸トリエチルを可塑剤として用いている。その他の公報でもクエン酸エステル系、乳酸エステル系が比較的多く用いられているが、可塑剤の添加量が多くなるとポリ乳酸との相溶性が悪いため、ブリードアウトが発生する上、透明性および耐熱温度の低下など問題が生じる。

【0005】また、高分子系可塑剤では、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類やポリエーテル類が用いられるケースが多い。例えば、特開平8-283557号公報では、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルを可塑剤として、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を図っている。しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると上記低分子可

塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下およびブリードアウト等を招くことになる。この他に特開平 11-124495 号公報では、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステル共重合体とのブレンド組成物が優れた柔軟性、耐衝撃性が得られるとの記載があるが、引っ張り伸びがなく伸度を要求するフィルムやシートなどは不向きである。また、ブリードアウトの問題、製造工程の煩雑さの観点からも問題がある。

【0006】共重合法では、特開平 6-3145661 号公報ではラクトン類をあらかじめ重合し、そのホモポリマーとの共重合によってポリ乳酸の軟質化を行っているが、得られるコポリマーは、いずれも融点およびガラス転移温度が低く、結晶化により不透明化するという問題点があった。

【0007】米国特許 5202413 号公報には、数平均分子量 3,400 のポリエチレンアジペートまたは数平均分子量 2,000 のポリプロラクトンとラクタイドを共重合してポリラクタイドを軟質化するとの記載がある。しかし、脂肪族ポリエステル含量が全体の 15~30 重量部以上になると、乳酸系コポリマーの透明性が低下するという問題点があり、逆に、透明性を持たせるためにポリエステル含量を 15 重量部以下にするとコポリマーの柔軟性が低くなり、フィルムやシートなど引っ張り伸びや衝撃強度が要求される成形品には不向きとなる。

【0008】また、特開平 1-108226 号公報には、ポリ乳酸の軟質化を図るために生分解性を有するポリエーテルポリオールと、ラクタイドを共重合したブロック共重合体の製造方法、共重合体フィルム、共重合体繊維について記載されている。しかしながら、これらの方法では、ポリオールの共重合量を多くすれば、より軟質化されるものの分子量が極端に低くなる。生成する乳酸系共重合ポリエステルの重量平均分子量が 1 万~5 万と低いと十分な強度のポリマーが得られず、成形性が悪いという問題点があった。これは、分子量の低いポリエーテルは単位重量あたりの末端水酸基が多いため、ポリ乳酸重合活性末端が連鎖移動しやすくなり、単位重量あたりの分子鎖数が増えるためと考えられる。しかしながら、これまでの重合技術では重量平均分子量で 7~10 万といった超高分子量のポリエーテルを得ることはできないため、この共重合方法では十分な強度のポリ乳酸共重合体を得ることはできない。

【0009】特開平 6-306111 号公報では、高分子量の脂肪族ポリエステルの存在下、ラクタイドの開環重合を行うことによって脂肪族ポリエステルブロックを有する乳酸コポリマーを得ている。このコポリマーは、脂肪族ポリエステルの導入によって軟質化され、ポリ乳酸の脆さを改善し、さらには高い透明性も実現している。さらに、その添加量と、成分によってはポリ乳酸の耐熱性をほとんど損なわずにフィルム、シートへの加工

に適するほどの軟質化された材料が提供可能である。しかし、脂肪族ポリエステルとポリ乳酸は、相溶性が悪いものが多く、成形直後や、高温多湿の条件下で加水分解することによって脂肪族ポリエステル成分やその環状オリゴマーまたはポリエステル成分を多く含んだコポリマーが成形物の表面にブリードしてしまう問題があった。このようなブリードアウトにより、製品の保存時のべつき、ブロッキング、不透明化などの問題につながる。

【0010】特開平 10-181367 号公報では、ポリエチレンセバケートを主体とした脂肪族ポリエステルの存在下、ラクタイドの開環重合を行うことによって脂肪族ポリエステルブロックを有する乳酸コポリマーを得ているが、加水分解に伴うブリードアウト現象が非常に遅いことを見いだしている。しかしながら、ポリエステルが結晶性であるため、衝撃強度が低くなる問題があった。

【0011】このようにポリ乳酸を主体とする生分解性プラスチックの柔軟性、耐衝撃性に関する可塑剤の検討は数多くなされているものの、その微細構造の形態（モルホロジー）と耐衝撃性の関係にまで及ぶ検討はなされていないのが現状である。

【0012】ところで、一般に 2 種類以上の分子を混合した系において相構造を有する材料を多相系材料という。特に多相系高分子材料は、高分子化合物の連続相に分散粒子が分布した組成物である。例えば、分散粒子をゴム、連続相をポリスチレンとするハイインパクトポリスチレン、同様にアクリロニトリル・スチレン共重合体を連続相とする ABS 樹脂などが工業的に知られている。ここでいうゴムの例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴム及び、上記ジエンゴムを水素添加（または部分水素添加）した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリロ系ゴム及びエチレン-プロピレンジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができる。

【0013】このような多相系高分子材料を生分解性プラスチックに適用した例としては、特開平 7-173266 号公報が挙げられる。該公報は、ラクタイドと脂肪族ポリエステルの可溶化させ、開環重合触媒を添加して重合を行なうと、透明性、柔軟性に優れたブロック共重合された組成物が得られる。しかし該組成物は、脂肪族ポリエステルの含有量、分子構造によっては高い衝撃強度が得られるものの十分な衝撃強度を得ることはできない。また、特開平 8-283557 号公報では、乳酸を主成分とする重合体と脂肪族ポリエステルからなる可塑剤とから、可塑化されたポリ乳酸組成物を得られることができる。しかしながらこの組成物も耐衝撃性のレベルは低く、市場の要求性能を十分に満足するレベルのもの

ではない。

【0014】このように、生分解性の多相系高分子材料であっても柔軟性、耐衝撃性を与える数多くの検討がなされているものの、柔軟性及び耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルを得るに至っていないのが現状である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、優れた耐衝撃性を有する乳酸系共重合ポリエステルを提供することである。

【0016】

【発明が解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂肪族ポリエステルとラクタイドとを2層分離するように混合させ、さらにエマルジョン状となるように攪拌後、更に開環重合触媒を添加し攪拌し共重合させることにより、優れた耐衝撃性を呈するマイクロ相分離構造の乳酸系共重合ポリエステルが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、

【0018】(1) 脂肪族ポリエステル構造単位

(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステル、

【0019】(2) ポリ乳酸構造単位(B)の島状の分散相(II)が平均粒子径0.1~2.0 μ mであり、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の球状相(III)が平均粒子径0.01~0.30 μ mであることを特徴とする(1)に記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0020】(3) 乳酸系共重合ポリエステルが、脂肪族ポリエステル構造単位(A)とポリ乳酸構造単位

(B)とが重量比で(A)/(B)=15/85~40/60で共重合されていることを特徴とする(1)又は(2)に記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0021】(4) 脂肪族ポリエステル構造単位

(A)が、不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジカルボン酸(X)と不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジオール(Y)とからなる脂肪族ポリエステル構造単位であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0022】(5) 不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジカルボン酸(X)が、ダイマー酸である(1)~(4)のいずれかに記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0023】(6) 不飽和結合を有していてもよい炭素数20~46の脂肪族ジオールがダイマージオール

(Y)である(1)~(5)のいずれかに記載の乳酸

系共重合ポリエステル、

【0024】(7) 脂肪族ポリエステル構造単位

(A)が、カルボン酸無水物又は多官能イソシアネートを用いて高分子量化された脂肪族ポリエステル構造単位(A)である(1)~(6)のいずれかに記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0025】(8) 脂肪族ポリエステル(A1)とラクタイド(B1)とを不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液中に、開環重合触媒を添加し、攪拌することにより製造されたことを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0026】(9) 脂肪族ポリエステル(A1)と開環重合触媒とを混合した溶液中に、ラクタイド(B1)を添加し不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液を攪拌して共重合する方法により製造されたことを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の乳酸系共重合ポリエステル、

【0027】(10) 脂肪族ポリエステル(A1)とラクタイド(B1)とを不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液中に、開環重合触媒を添加、攪拌し共重合させる、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相

(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法、

【0028】(11) 脂肪族ポリエステル(A1)と開環重合触媒とを混合した溶液中に、ラクタイド(B1)を添加し不均一状態でエマルジョン状に混合した溶液を攪拌し共重合させる、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散することを特徴とするマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法、を提供するものである。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に本発明のマイクロ相分離構造を有する耐衝撃性に優れた乳酸系共重合ポリエステルについて説明する。

【0030】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)の中に、ポリ乳酸構造単位(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに島状の分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散したマイクロ相分離構造をとる。

【0031】本発明で特定されたマイクロ相分離構造における島状の分散相(II)を形成するポリ乳酸構造単位

(B)の平均粒子径は0.1~2.0 μ m、好ましくは0.5~1.5 μ mである。平均粒子径が0.1 μ m以

下、又は2.0m以上であるときは、衝撃強度が低くなり好ましくない。

【0032】また、球状相(III)を形成する脂肪族ポリエステル構造単位(A)の平均粒子径は0.01 μ m \sim 0.30 μ m、好ましくは0.15 μ m \sim 0.25 μ mである。

【0033】上述したマイクロ相分離構造を付与する、脂肪族ポリエステル構造単位(A)とポリ乳酸構造単位(B)の構成比は、(A)/(B)が重量比で15/85 \sim 40/60、好ましくは20/80 \sim 30/70である。

【0034】脂肪族ポリエステル(A)がポリ乳酸(B)に対して15重量%以下の場合、脂肪族ポリエステルが島、ポリ乳酸が海、海島構造であり、一方、脂肪族ポリエステルが40重量%以上の場合、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸が交互に折り重なったラメラ様の構造や脂肪族ポリエステルが海、ポリ乳酸が島の海島構造を取り、高い衝撃強度を得ることができない。

【0035】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、250 μ mシートにおけるヘイズ値が2 \sim 50%の透明性を呈する。

【0036】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、レオメトリクス社製RSAIIによる室温での測定で、貯蔵弾性率が0.5 \sim 2.3(KPa)であり、優れた柔軟性を有する。

【0037】また、JIS K-7110に準ずる測定で、5 \sim 25(KJ/m²)のアイゾット衝撃強度であり、優れた耐衝撃性を有する。

【0038】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、ガラス転移温度(Tg)が50 \sim 60 $^{\circ}$ Cである。また融点は165 \sim 175 $^{\circ}$ Cである。例えば、乳酸系共重合ポリエステルの脂肪族ポリエステル成分としてポリプロピレンセバケート等を用いることにより、50 $^{\circ}$ C以上のガラス転移温度を得ることができる。

【0039】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは重量平均分子量で3万 \sim 15万であるが、高分子量を有するものの方が広い温度範囲で成形加工が可能であることから2万 \sim 40万が好ましい。

【0040】本発明のポリ乳酸構造単位(B)は、原料としてラクタイド(B1)が用いられる。該ラクタイドは乳酸2分子が脱水縮合で環状2量体化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイドおよびD-乳酸およびL-乳酸からなるmeso-ラクタイドが挙げられる。

【0041】L-ラクタイド、またはD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。よって、本発明の乳酸系共重合ポリエステルでは、用途に応じて3種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることができる。

【0042】本発明の脂肪族ポリエステル構造単位

(A)は、原料として脂肪族ポリエステル(A1)が用いられる。該脂肪族ポリエステル(A1)としては、不飽和結合を有していてもよい脂肪族ジカルボン酸(X)と不飽和結合を有していてもよい脂肪族ジオール(Y)からなる脂肪族ポリエステルが用いられる。

【0043】該脂肪族ポリエステル(A1)は、透明な液状物質で、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの組み合わせによっては非晶質固体であってもよい。

【0044】本発明の脂肪族ポリエステル(A1)は特に重量平均分子量は限定されないが、1,000 \sim 200,000が好ましく、10,000 \sim 150,000が特に好ましく挙げられる。高分子量の乳酸系共重合ポリエステルの得るためには脂肪族ポリエステル(A1)の分子量が十分に高いことが好ましい。

【0045】ここで、不飽和結合を有していてもよい脂肪族ジカルボン酸(X)としては、炭素数4 \sim 12の脂肪族飽和ジカルボン酸、又は炭素数4 \sim 12の脂肪族不飽和ジカルボン酸、及びダイマー酸が挙げられる。

【0046】更に具体的に炭素数4 \sim 12の脂肪族飽和ジカルボン酸としては、例えばアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。

【0047】また、ダイマー酸としては、炭素数12 \sim 23の不飽和脂肪酸の熱2量体反応などによって生成する炭素数24 \sim 46のジカルボン酸が挙げられる。この反応の出発物質は、オレイン酸やトール油脂肪酸が一般的である。反応機構は様々なものが提案されているが、加熱によるDiels-Alder環化反応が主な機構であると考えられており、分子内に脂環構造を含むものが多い。さらにダイマー酸は、分子内に不飽和二重結合を持つものと水添によって飽和化された脂肪酸がある。本発明においては、不飽和のダイマー酸、飽和のダイマー酸のいずれを用いてもよい。また、市販のダイマー酸は、モノマー酸やトリマー酸を若干含むものが多く、本発明ではこの様な場合であっても良いが、一般にダイマー酸の純度は90%以上好ましくは95%以上、更に好ましくは99%以上のものが望ましい。

【0048】ダイマー酸の具体例としては、炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体、炭素数18の脂肪族飽和カルボン酸の2量体などが好ましく挙げられ、さらに好ましくは炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体が挙げられる。

【0049】一方、不飽和結合を有していてもよい脂肪族ジオール(Y)としては、炭素数2 \sim 12の脂肪族飽和ジオール又は炭素数2 \sim 12の脂肪族不飽和ジオール、又はダイマージオールが挙げられる。

【0050】さらに具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、

1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、

【0051】1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、

【0052】1, 4-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール等が挙げられ、さらにダイマージオール、エーテル酸素を有するジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等炭素数25~40のダイマージオールが挙げられる。

【0053】本発明の脂肪族ポリエステル(A1)は例えば下記に示した従来公知の方法で製造することができる。

【0054】即ち、脂肪族ジカルボン酸(X)と脂肪族ジオール(Y)とをモル比で1:1.2~1.5で窒素雰囲気下にて1時間に5~10℃の割合で徐々に昇温させながら130~220℃で攪拌して水を留去する。6~12時間反応後、徐々に減圧度を上げ0.1~10KPaで過剰のジオール成分を留去する。2~3時間減圧後、エステル交換触媒(a)および必要に応じて酸化防止剤を添加して1KPa以下で減圧しながら210~230℃で4~12時間反応させる。

【0055】上述のエステル交換触媒(a)としてはチタン、錫、亜鉛、ジルコニウム等の従来公知の金属触媒が挙げられ、脂肪族ポリエステルに対して10~1000ppm用いればよい。

【0056】また、反応系内に酸素が入り込むと着色および分解の原因になるので、触媒添加等の減圧を解除する際には、窒素等の不活性ガスでの置換を十分に行うことが好ましい。さらに、酸化防止剤を添加することによってエステル交換反応時の着色を低減させることができる。該酸化防止剤としては、亜リン酸エステル化合物等が挙げられ、脂肪族ポリエステル(A1)に対して10~1000ppm用いればよい。

【0057】本発明に用いられる脂肪族ポリエステル(A1)は下記の製造方法により、更に分子量増加を行なうこともできる。

【0058】すなわち、脂肪族ポリエステル(A1)に

カルボン酸無水物及び/又は多官能イソシアネートを脂肪族ポリエステルに対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%添加し、更にエステル重合触媒

(b)又はウレタン化触媒(c)を添加し、カルボン酸無水物の場合は0.1~0.5KPaで減圧しながら、またイソシアネートの場合は常圧程度で、70~220℃、好ましくは100~190℃で約3時間反応を行うことにより、高分子量化された脂肪族ポリエステル(A1)を得ることができる。

【0059】この際、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とのポリエステル化反応が完結した直後の脂肪族ポリエステル(A1)にカルボン酸無水物もしくは多官能イソシアネートを混合し、短時間熔融状態で攪拌して反応させるか、又は重合により得られた脂肪族ポリエステル(A1)にカルボン酸無水物もしくは多官能イソシアネートを添加し、熔融混合する方法で製造しても良い。

【0060】特に好ましいのは、脂肪族ポリエステル(A1)とカルボン酸無水物及び多官能イソシアネートをトルエン等の両者の共溶媒に溶解させ、加熱して反応させる方法である。これにより非常に均一にカルボン酸無水物、又は多官能イソシアネートを脂肪族ポリエステル(A1)中に分散させることができ、より好ましく高分子量化された脂肪族ポリエステル(A1)を得ることができる。

【0061】例えば、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を用いる際、ダイマー酸の含有量が少ない場合、分子量10万以上の脂肪族ポリエステル(A1)を得ことは困難である。それゆえ、エステル化反応時の反応温度を210~220℃以下に抑えて重量平均分子量1~3万の脂肪族ポリエステルを合成し、次いで該脂肪族ポリエステルを多官能イソシアネート又はカルボン酸無水物等と反応させることにより、脂肪族ポリエステルの重量平均分子量を4万以上に高分子量化することができる。

【0062】ここでカルボン酸無水物としては、無水酢酸、無水コハク酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等があげられる。

【0063】また、多官能イソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエン-2,4ジイソシアネート、ナフタレン-1,5ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"トリイソシアネート等が挙げられる。

【0064】また、エステル重合触媒(b)としてはN,N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等が挙げられる。

【0065】ウレタン化触媒(c)としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルア

ンモニウム塩等の4級アミン、オクタン酸スズ、塩化スズ、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化亜鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン等の金属触媒が挙げられる。

【0066】エステル重合触媒 (b) 又はウレタン化触媒 (c) は、脂肪族ポリエステル (A1) に対して、10~1000 ppm 用いればよい。

【0067】次に、本発明の乳酸系共重合ポリエステルの製造方法について記載する。

【0068】第1工程として、脂肪酸ポリエステル (A1) とラクタイド (B1) とを、不活性ガス雰囲気下 110~200℃、好ましくは160~180℃で混合させ2層分離させた、いわゆる不均一状態の混合溶液を得る (以下、単に「混合溶液」ということがある。)。但し、本発明の脂肪族ポリエステル (A1) は、ラクタイド (B1) に対し特定の混合比まではラクタイド (B1) に溶解し、更に該混合比を越えて脂肪族ポリエステル (A1) を加えるとラクタイドに溶解せず2層分離させることができる。該混合比は脂肪族ポリエステル (A1) とラクタイド (B1) との組合せによって異なるため、本発明においては脂肪族ポリエステル (A1) がラクタイド (B1) に対して不溶となる混合比であれば特に限定されないが、好ましくは (A1) / (B1) = 3 / 97~70 / 30 であり、更に好ましくは15 / 85~40 / 60 である。

【0069】また、一般にラクタイド又はポリ乳酸は、単位体積あたりの酸素原子が多いため、単位あたりの炭素原子数の多い脂肪族ポリエステルとは溶解性が低い傾向となることから、本発明においては炭素数の多いジオールやジカルボン酸が特に好ましい。

【0070】そこで、ダイマー酸、又はダイマージオールといった、炭素数30~46の脂肪族ジカルボン酸、又は脂肪族ジオールからなる単位構造を成分として用いる場合、それぞれ全ジカルボン酸、又は全ジオールに対して50重量%以上である場合は、脂肪族ポリエステルがラクタイドに溶解せず、脂肪族ポリエステルとラクタイドを混合すると容易に2層分離し不均一状態となるため本発明では特に好ましい。

【0071】また、使用する脂肪族ポリエステル (A1) は、共重合反応の際反応系内の水分の存在により着色するため好ましくなく、予め十分に乾燥させておくことが好ましい。また、脂肪族ポリエステル (A1) とラクタイド (B1) との混合の際、2層分離するものであれば、従来公知の溶剤、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、またはこれらの混合溶媒を必要に応じて用いても差し支えない。

【0072】ラクタイドが脂肪族ポリエステルに完全に溶解し2層分離されず共重合が行われると、得られた乳酸系共重合ポリエステルは一般のブロック共重合体にみられる0.01~0.3 μm の大きさのドメインがみ

られる海島構造となり、ポリエステル部分の分散粒子径が非常に小さいため高い衝撃強度を得ることができない。

【0073】次に、第2工程として、不活性ガス雰囲気下、混合溶液がエマルジョン状態になるよう100~300 rpm、好ましくは150~200 rpm で撹拌し、続けて開環重合触媒を添加して重合を開始させ、110~200℃、好ましくは160~180℃で3~5時間反応させる。ポリエステル末端からラクタイドの開環重合が開始され、混合比に応じた組成比の乳酸系共重合ポリエステルが得られる。

【0074】但し、脂肪族ポリエステルの粘度が、ラクタイドと脂肪族ポリエステルとの混合溶液の粘度を支配することになるので、撹拌を効率的に行うためには160℃~200℃での重合が好ましい。

【0075】撹拌の際は、撹拌効率の高い撹拌翼を選択することが好ましい。このような撹拌翼を有する反応装置としては公知慣用の撹拌機付き反応槽を用いることができるが、原料となる脂肪族ポリエステル又はラクタイドを反応槽へ供給する送液速度を高める場合はスティックミキサーを用いることもできる。

【0076】開環重合触媒は混合溶液中のラクタイド (B1) 及びポリエステル (A1) に対して50~1000 ppm の濃度になるように添加する。添加方法は特に限定されないがバッチ式重合であれば一度に添加するのが好ましい。

【0077】また、上記以外に、次の製造方法でも本発明の乳酸系共重合ポリエステルを得ることができる。

【0078】即ち、第1工程として、開環重合触媒を予め脂肪族ポリエステル (A1) と混合しておき、第2工程として140~180℃、不活性ガス雰囲気下、ラクタイド (B1) を2層分離するように添加し、更にこれを溶融しながら共重合を行うことにより、本発明の乳酸系共重合ポリエステルを得ることができる。

【0079】上述した各々の製造方法に、更に必要に応じて第3工程として重合後の開環重合触媒の失活処理を行うことにより、本発明の乳酸系共重合ポリエステル体の保存安定性を更に向上させることができる。

【0080】該失活処理は、キレート剤や酸性リン酸エステル類等を添加するか又は樹脂中の開環重合触媒を塩酸等を用いて除去しても良い。

【0081】本発明の製造方法における共重合反応による乳酸系脂肪族ポリエステルへの転化率は90%以上、好ましくは90~99%、更に好ましくは95~99%である (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定)。残留したモノマーをベント付き押出機などの脱揮槽で除去しておくことにより、さらに転化率を上げることもできる。

【0082】本発明は、重合生成物のモルホロジーに対し、開環重合触媒を添加し重合反応が開始された直後の

分散状態が与える影響は非常に大きい。したがって、開環重合反応の際、ポリマーの物性、モルホロジーを制御する上では攪拌速度、攪拌翼、反応容器の形状などが重合温度、重合時間等と同様に非常に重要である。

【0083】即ち、本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、バッチ式重合だけでなく、連続的にラクタイド

(B1) と脂肪族ポリエステル (A1) とを供給し重合させる、いわゆる連続式重合法で製造されても良い。この際、CSTRを用いて連続反応を行う場合は、ラクタイド (B1) と脂肪族ポリエステル (A1) の備蓄槽から、混合槽に各々の成分を供給し、該混合槽又はつぎの反応槽に送液する間に開環共重合触媒を添加し、さらに次の反応槽へギアポンプ等で送液する。この時、反応槽では反応初期の混合槽に比べ粘性の上昇が大きいので、高粘性対応の攪拌翼を選択することが好ましい。この様に低粘性から高粘性に反応系が変化することもあるため、攪拌機付き反応槽を直列につないだCSTR方式は本重合方法に適した重合手段といえる。

【0084】高粘性になるような処方では、反応釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招くため、均一に攪拌され、せん断速度の小さいスタティックミキサーを用いることが好ましい。

【0085】本発明に用いるキレート化剤及び／又は酸性リン酸エステル類の添加量は、乳酸系共重合ポリエステルの製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いた重合触媒を失活させる量であればよく、乳酸系共重合ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001～5重量部、好ましくは、0.1～10重量部を添加する。また製造された乳酸系共重合ポリエステルに、これらキレート化剤及び／又は酸性リン酸エステル類を添加、混練してもよい。

【0086】本発明に用いるキレート化剤成分としては、特に限定されないが、具体的には、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、カテコール、4-tert-ブチルカテコール、L(+)-酒石酸、DL-酒石酸、グリシン、クロモトローブ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサジアン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。

【0087】また、本発明で使用する酸性リン酸エステル類は、ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指

すものである。

【0088】更に具体的に酸性リン酸エステル類とは、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指し、例えば、酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノペンチル、リン酸ジペンチル、リン酸モノヘキシル、リン酸ジヘキシル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノ2-エチルヘキシル、リン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸モノデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジイソデシル、リン酸モノウンデシル、リン酸ジウンデシル、リン酸モノドデシル、リン酸ジドデシル、リン酸モノテトラデシル、リン酸ジテトラデシル、リン酸モノヘキサデシル、リン酸ジヘキサデシル、リン酸モノオクタデシル、リン酸ジオクタデシル、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノベンジル、リン酸ジベンジルなど、

【0089】ホスホン酸エステルとしては、ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチル、ホスホン酸モノプロピル、ホスホン酸モノイソプロピル、ホスホン酸モノブチル、ホスホン酸モノペンチル、ホスホン酸モノヘキシル、ホスホン酸モノオクチル、ホスホン酸モノエチルヘキシル、ホスホン酸モノデシル、ホスホン酸モノイソデシル、ホスホン酸モノウンデシル、ホスホン酸モノドデシル、ホスホン酸モノテトラデシル、ホスホン酸モノヘキサデシル、ホスホン酸モノオクタデシル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノベンジルなど、

【0090】アルキルホスホン酸としては、モノメチルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、モノエチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、モノプロピルホスホン酸、ジプロピルホスホン酸、モノイソプロピルホスホン酸、ジイソプロピルホスホン酸、

【0091】モノブチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸、モノペンチルホスホン酸、ジペンチルホスホン酸、モノヘキシルホスホン酸、ジヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、モノエチルヘキシルホスホン酸、ジエチルヘキシルホスホン酸、モノデシルホスホン酸、ジデシルホスホン酸、モノイソデシルホスホン酸、ジイソデシルホスホン酸、モノウンデシルホスホン酸、ジウンデシルホスホン酸、モノドデシルホスホン酸、ジドデシルホスホン酸、モノテトラデシルホスホン酸、ジテトラデシルホスホン酸、モノヘキサデシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、モノオクタデシルホスホン酸、

【0092】ジオクタデシルホスホン酸などや、モノフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、モノベンジルホスホン酸、ジベンジルホスホン酸など、又はそれらの混合物を挙げることができる。酸性リン酸エステル類

成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系共重合ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

【0093】本発明で得られる乳酸系共重合ポリエステルは、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海中では数カ月間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保てないまでに分解可能である。また、コンポストに用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解される。また、本発明で得られる乳酸系共重合ポリエステルは、焼却を行っても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0094】本発明の乳酸系共重合ポリエステルは、成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤用樹脂、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤として有用である。

【0095】例えば包装材料分野では、シートとしてトレイ、カップ、皿、プリスター等、フィルムとしてラップフィルム、食品包装、その他の一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

【0096】また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽シート、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット等に有用である。

【0097】また、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

【0098】また紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、プリペイカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

【0099】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、もとより、本発明は趣旨を逸脱しない限りこれらに限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は、特に断わりのない限り、全て重量基準である。また、ポリマーの分子量は、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、GPCを用いて測定した。

【0100】また、諸物性の測定は、次に示す手法で行なった。ガラス転移温度は、動的粘弾性測定を用い定義した。すなわち、Reometrics社製RSAIIを用い、動的粘弾性スペクトルの損失弾性率(E'')のピークトップの値をガラス転移温度とした。また、柔軟性の指標として、貯蔵弾性率(E') (20℃)を用いた。アイゾット衝撃強度は、JIS K-7110準じて測定を行なった(単位: KJ/m^2)。

【0101】(参考例1) (脂肪族ポリエステルA1-1、A1-2の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ダイマー酸(以下、DAという)(炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体; コグニス社製エンポール1061)を1モル当量と1.4モル当量のプロピレングリコール(以下、PGという)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して2時間または4時間攪拌した。

【0102】その結果、粘ちような脂肪族ポリエステルを得た。減圧後2時間攪拌した後に得られた脂肪族ポリエステル(以下、A1-1という)の重量平均分子量(以下、 M_w という)は、28,000、数平均分子量(以下、 M_n という)は16,000であった。3時間攪拌した後に得られた脂肪族ポリエステル(以下、A1-2という)の M_w は、48,000、 M_n は25,000であった。

【0103】(参考例2) (脂肪族ポリエステルA1-3の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、DAを1モル当量と1.4モル当量のエチレングリコール(以下、EGという)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して3時間攪拌した。

【0104】その結果、粘ちような脂肪族ポリエステル(以下、A1-3という)を得た。A1-3の M_w は、30,000、 M_n は18,000であった。

【0105】(参考例3) (脂肪族ポリエステルA1-4の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、DAを1モル当量と1.4モル当量の1,4-ブタンジオール(以下、BGという)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧し

て2時間撹拌した。

【0106】その結果、粘ちょうな脂肪族ポリエステル（以下、A1-4という）を得た。A1-4のMwは、22,000、Mnは13,000であった。

【0107】（参考例4）（脂肪族ポリエステルA1-5の合成）

撹拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、DAを34重量部、アジピン酸（以下、AAという）を66重量部とジカルボン酸のモル当量に対して1.4モル当量のPGを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間10に7℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンオキシセチルアセトナートを50ppm添加し、0.1KPaまで減圧して6時間撹拌した。

【0108】その結果、粘ちょうな脂肪族ポリエステル（以下、A1-5）を得た。GPCで測定した結果、このポリマーのMwは34,000、Mnは19,000であった。

【0109】（参考例5）（脂肪族ポリエステルA1-6の合成）

撹拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、セバシン酸（以下、SeAという）とジカルボン酸のモル当量に対して0.7モル当量のPGと0.7モル当量の東亜合成社製ダイマージオール（以下、DDOという）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に7℃10に7℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を80ppm添加し、0.1KPaまで減圧して1時間撹拌した。反応後に、ピロメリット酸二無水物（以下、PMDAという）を1重量部添加し、210℃で5KPaで減圧乾燥しながら3時間撹拌した。

【0110】その結果、粘ちょうな脂肪族ポリエステル（以下、A1-6という）を得た。GPCで測定した結果、このポリマーのMwは18,000、Mnは10,000であった。

【0111】（実施例1）乳酸系共重合ポリエステルP1の合成

撹拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例1で合成したポリエステルA1-2を12g、L-ラクタイド58g、トルエン10mLを仕込み、180℃で熔融した。静置下で不均一状態であることを確認した後、撹拌速度200rpm、180℃で窒素雰囲気下でオクタン酸スズ300ppmを添加し、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500ppm添加し、合成した重合体である乳酸系共重合ポリエステル（以下、P1という）を取り出した。

【0112】得られたP1は、GPCより、Mwは10

5,000、Mnは64,000であった。

【0113】（実施例2）乳酸系共重合ポリエステルP2の合成

撹拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例1で合成したA1-1を30g、L-ラクタイド86.4g、D-ラクタイド3.6g、トルエン24mLを仕込み、180℃で熔融した。静置下で不均一状態であることを確認した後、撹拌速度200rpm、180℃、窒素雰囲気下でオクタン酸スズ300ppm添加し、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500ppm添加し、合成した重合体である乳酸系共重合ポリエステル（以下、P2という）を取り出した。

【0114】得られたP2は、GPCより、Mwは105,000、Mnは62,000であった。

【0115】（実施例3）乳酸系共重合ポリエステルP3の合成

撹拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例2で合成したA1-3を36g、L-ラクタイド80.6g、D-ラクタイド3.4g、トルエン12mLを仕込み、180℃で熔融した。静置下で不均一状態であることを確認した後、撹拌速度200rpm、180℃、窒素雰囲気下でオクタン酸スズ300ppm添加し、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500ppm添加し、合成した重合体である乳酸系共重合ポリエステル（以下、P3という）を取り出した。

【0116】得られたP3は、GPCより、Mwは78,000、Mnは49,000であった。

【0117】（実施例4）乳酸系共重合ポリエステルP4の合成

撹拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例1で合成したA1-2を12.5g、オクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で熔融した。撹拌速度60rpm、窒素雰囲気下でL-ラクタイド37.1g、D-ラクタイド0.4g、トルエン10mLを仕込み、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500ppm添加し、合成した重合体を取り出した（P4）。

【0118】得られたP4は、GPCより、Mwは105,000、Mnは62,000であった。

【0119】（実施例5）乳酸系共重合ポリエステルP5の合成

撹拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例1で合成したA1-6を15g、オクタン酸スズ300ppmを添加し、180℃で熔融した。更に撹拌速度60rpm、180℃、窒素雰囲気下でL-ラクタイド33.6g、D-ラクタイド1.4g、トルエン10mLを仕込み、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500

p p m 添加し、合成した重合体である乳酸系共重合ポリエステル（以下、P5という）を取り出した。

【0120】得られたP5は、GPCより、Mwは38,000、Mnは22,000であった。

【0121】（比較例1）乳酸系共重合ポリエステルP6の合成

攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mLセパラブルフラスコに、参考例4で合成したA1-5を7.5g、L-ラクタイド40.8g、D-ラクタイド1.7g、及びトルエン15mLを仕込み180℃で完全に溶解させた。静置下で均一状態であることを確認した後、攪拌速度60rpm、180℃、窒素雰囲気下でオクタン酸スズ300ppmを添加し、4時間反応させた。反応後、エチルヘキサンホスフェートを500ppm添加し、合成した重合体である乳酸系共重合ポリエ

ステル（以下、P6という）を取り出した。

【0122】得られたP9は、GPCより、Mwは135,000、Mnは83,000であった。

【0123】物性測定の結果を表1～表2に示す。但し、表中のモルホロジータイプの評価は、透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子データム社製JEM-200CX）で観察した結果、本発明の脂肪族ポリエステル構造単位（A）の連続相（I）の中に、ポリ乳酸構造単位（B）が島状の分散相（II）を形成し、さらに島状の分散相（II）中に脂肪族ポリエステル構造単位（A）が球状相（III）として分散したマイクロ相分離構造を有する場合は○とし、それ以外は×とした。

【0124】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ラクチド	D-ラクチド/L-ラクチド	0/100	4/96	4/96	1/99
	(wt%)	83	75	70	75
脂肪族ポリエステル	脂肪族ポリエステル	A2	A1	A3	A2
	(wt%)	17	25	30	25
乳酸系共重合ポリエステル	乳酸系共重合ポリエステル	P1	P2	P3	P4
	重平均分子量(万)	10.5	10.5	7.8	10.5
	数平均分子量(万)	6.4	6.2	4.9	6.2
	ガラス転移温度(℃)	55.2	53.7	52.5	53
	貯蔵弾性率(E')	2.16	1.26	0.50	0.67
	アイソット衝撃強度(KJ/m ²)	8	11	15	10
	ヘイズ(%)	4	9	12	32
	モルホロジータイプ	○	○	○	○

【0125】

【表2】

		実施例 5	比較例 1
ラクチド	D-ラクチド/L-ラクチド	4/96	4/96
	(wt%)	70	85
脂肪族ポリエステル	脂肪族ポリエステル	A6	A5
	(wt%)	30	15
乳酸系共重合ポリエステル	乳酸系共重合ポリエステル	P5	P6
	重平均分子量 (万)	3.8	13.5
	数平均分子量 (万)	2.2	8.3
	ガラス転移温度 (°C)	53.7	56
	貯蔵弾性率 (E')	1.23	1.92
	アイゾット衝撃強度 (KJ/m ²)	12	1.8
	ヘイズ (%)	7	3
	モルホロジータイプ	○	×

【0126】(実施例6) 乳酸系共重合ポリエステルシートの生分解性試験

実施例3で得られた乳酸系共重合ポリエステルシートを金網で挟み、45℃に保った電動コンポスト装置中に放置し、生分解性試験を行った。ここで、嫌気環境にならないように数時間おきに攪拌を行った。60日後にシートを取り出したところ、原形をとどめていなかった。表30に結果を示した。

【0127】

【表3】

	実施例3	
ラクタイド	ラクタイド	
(wt%)	70	
脂肪族ポリエステル	A1	
(wt%)	30	
期間	1カ月後	4カ月後
分子量保持率	70%	30%

【0128】(実施例7) 乳酸系共重合ポリエステルのモルホロジー観察

実施例2で得られた乳酸系共重合ポリエステルの120℃で4時間減圧乾燥し、ポリマー3.3gと10cm×10cmの正方形に切り貫いた厚さ250μmのPETシートスペーサーを厚さ100μmのPETシートではさみ、180℃で加熱溶解しながら150kgf/cm²の

圧力で1分間プレスして、加熱プレスフィルム(250μm)を作製した。加熱プレスフィルムを適当に切り取り、試料片とし、これを可視光硬化型樹脂に包埋した。この後、試料片をドリミングし、四酸化オスニウム(OsO₄)で1時間染色した後、ウルトラミクロトームで約50nmの超薄切片を作製した。

【0129】透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子データム社製JEM-200CX)を用いて、本発明のミクロ層分離構造を観察した結果、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)の中に、ポリ乳酸構造単位

(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに島状の分散相(II)の中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散しており、かつ、ポリ乳酸構造単位(B)の島状の分散相(II)が平均粒子径0.6μmであり、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の球状相(III)が平均粒子径0.20μmであった。

40 【0130】(実施例8) 乳酸系共重合ポリエステルのモルホロジー観察

実施例4で得られた乳酸系共重合ポリエステルの120℃で4時間減圧乾燥し、ポリマー3.3gと10cm×10cmの正方形に切り貫いた厚さ250μmのPETシートスペーサーを厚さ100μmのPETシートではさみ、180℃で加熱溶解しながら150kgf/cm²の圧力で1分間プレスして、加熱プレスフィルム(250μm)を作製した。加熱プレスフィルムを適当に切り取り、試料片とし、これを可視光硬化型樹脂に包埋した。この後、試料片をドリミングし、四酸化オスニウム

(OsO₄)で1時間染色した後、ウルトラミクロトームで約50nmの超薄切片を作製した。

【0131】透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子データム社製JEM-200CX)を用いて、本発明のミクロ層分離構造を観察した結果、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の連続相(I)の中に、ポリ乳酸構造単位

(B)が島状の分散相(II)を形成し、さらに島状の分散相(II)中に脂肪族ポリエステル構造単位(A)が球状相(III)として分散しており、かつ、ポリ乳酸構造単位(B)の島状の分散相(II)が平均粒子径0.7μmであり、脂肪族ポリエステル構造単位(A)の球状相(III)が平均粒子径0.25μmであった。

【0132】

【発明の効果】本発明は、耐衝撃性、生分解性に優れた乳酸系共重合ポリエステルの製造方法及びその製造方法により製造される乳酸系共重合ポリエステルからなる、

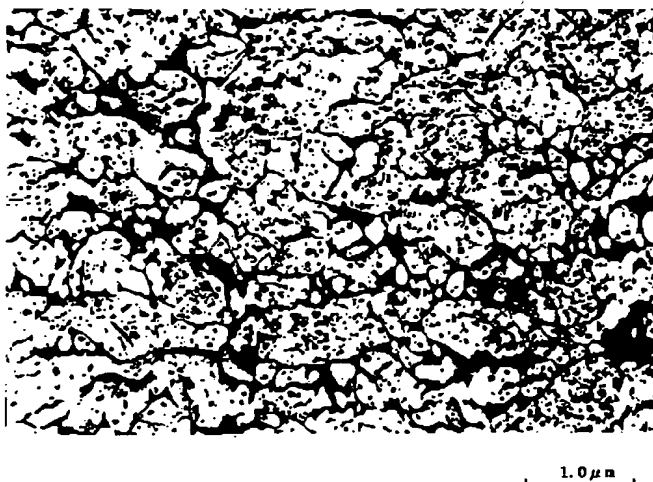
優れた柔軟性、耐衝撃性、生分解性を有する成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤用樹脂、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤を提供できる。

【図面の簡単な説明】

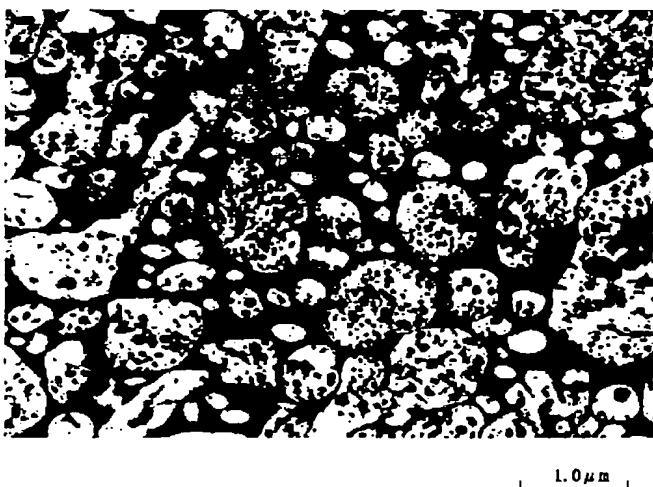
【図1】 実施例7で得られた乳酸系共重合ポリエステルの透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子データム社製JEM-200CX)の写真を示す。TEM写真において黒い部分が脂肪族ポリエステル部分、白い部分がポリ乳酸部分を示す。

【図2】 実施例8で得られた乳酸系共重合ポリエステルの透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子データム社製JEM-200CX)の写真を示す。TEM写真において黒い部分が脂肪族ポリエステル部分、白い部分がポリ乳酸部分を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF031 CF182 CF192 CF221
CF222 CK031 GG02 GH01
GJ01
4J029 AA02 AA03 AA07 AB01 AB04
AB07 AC01 AC02 AE11 AE13
BA01 BA02 BA03 BA04 BA05
BA07 BA08 BA09 BA10
BD07A CA02 CA06 CD03
EH03 GA12 HA01 HB01 KB02
KB16 KE09